

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
 United States Patent and Trademark  
 Office  
 Box PCT  
 Washington, D.C. 20231  
 ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 20 January 2000 (20.01.00)	
International application No. PCT/JP99/02398	Applicant's or agent's file reference P99-25
International filing date (day/month/year) 10 May 1999 (10.05.99)	Priority date (day/month/year) 13 May 1998 (13.05.98)
Applicant ARAKI, Takayuki et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

02 December 1999 (02.12.99)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO  
 34, chemin des Colombettes  
 1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Kiwa Mpay

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Translation

Applicant's or agent's file reference P99-25	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/02398	International filing date (day/month/year) 10 May 1999 (10.05.99)	Priority date (day/month/year) 13 May 1998 (13.05.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01M 8/02, H01B 1/06, C08J 5/22		
Applicant DAIKIN INDUSTRIES, LTD.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 02 December 1999 (02.12.99)	Date of completion of this report 31 July 2000 (31.07.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/02398

## I. Basis of the report

### 1. With regard to the elements of the international application:\*

☒ the international application as originally filed

☐ the description:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

☐ the claims:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

☐ the drawings:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

☐ the sequence listing part of the description:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

### 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).

☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).

☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

### 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

☐ contained in the international application in written form.

☐ filed together with the international application in computer readable form.

☐ furnished subsequently to this Authority in written form.

☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.

☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.

☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

### 4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages \_\_\_\_\_

☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_

☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

### 5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under Item I and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/02398

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)

Claims

1-28

YES

Claims

NO

Inventive step (IS)

Claims

1-28

YES

Claims

NO

Industrial applicability (IA)

Claims

1-28

YES

Claims

NO

### 2. Citations and explanations

None of the documents cited in the international search report describes or implies a material for a solid polyelectrolyte that contains a fluorinated segmented polymer having two or more fluoropolymer segments differing in monomer composition, wherein at least one of the fluoropolymer segments has sulfonic acid type functional groups.

The inventions described in the Claims of this application, due to the aforementioned constitution, provide a material for a solid polyelectrolyte that has a high tensile elastic modulus at high temperatures, which thereby has the advantage of enabling provision of a thin, yet strong solid polyelectrolyte film.



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



EP



PCT

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 P99-25	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/02398	国際出願日 (日.月.年) 10.05.99	優先日 (日.月.年) 13.05.98
出願人(氏名又は名称) ダイキン工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1° H01M8/02, H01B1/06, C08J5/22

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1° H01M8/02, H01B1/06, C08J5/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-1999

日本国登録実用新案公報 1994-1999

日本国実用新案登録公報 1996-1999

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 06-260184, A (旭硝子株式会社), 16. 9月. 1994 (16. 09. 94), 特許請求の範囲請求項3、【00 11】-【0012】 (ファミリーなし)	1-5 6-28
X Y	J P, 08-512358, A (バラード パワー システムズ インオーポレイテド), 24. 12月. 1996 (24. 12. 9 6), 特許請求の範囲&WO, 9508581, A&EP, 720 628, A&US, 5498639, A	1 2-28

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 08. 99

国際調査報告の発送日

24.08.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

榊原 貴子

4 X

9 4 4 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 06-342665, A (旭化成工業株式会社), 13. 1 2月. 1994 (13. 12. 94), 特許請求の範囲&WO, 9 508581, A&EP, 720628, A&US, 542241 1, A	1-5 6-28
X Y	JP, 06-20710, A (クロリンエンジニアズ株式会社), 28. 1月. 1994 (28. 01. 94), 特許請求の範囲&U S, 5399184, A	1-5 6-28
EX EY	JP, 11-204121, A (アイシン精機株式会社), 30. 7月. 1999 (30. 07. 99), 特許請求の範囲 (ファミリ ーなし)	1-5 6-28

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# PCT

## REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

International Application N .

International Filing Date

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference  
(if desired) (12 characters maximum)

P99-25

### Box No. I TITLE OF INVENTION

MATERIAL FOR SOLID POLYELECTROLYTE SUITABLE FOR USE IN FUEL CELL

### Box No. II APPLICANT

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Name : DAIKIN INDUSTRIES, LTD.

Address : Umeda Center Building, 4-12, Nakazaki-nishi  
2-chome, Kita-ku, Osaka-shi, Osaka 530-8323,  
Japan

☐ This person is also inventor.

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant  
for the purposes of:

☐

all designated  
States

☒

all designated States except  
the United States of America

☐

the United States  
of America only

☐

the States indicated in  
the Supplemental Box

### Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Name : ARAKI Takayuki

Address : c/o Yodogawa Seisakusho, DAIKIN INDUSTRIES,  
LTD., 1-1, Nishihitotsuya, Settsu-shi,  
Osaka 566-0044, Japan

This person is:

☐ applicant only

☒ applicant and inventor

☐ inventor only (If this check-box  
is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant  
for the purposes of:

☐

all designated  
States

☐

all designated States except  
the United States of America

☒

the United States  
of America only

☐

the States indicated in  
the Supplemental Box

☒ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.

### Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf  
of the applicant(s) before the competent International Authorities as:

☒

agent

☐

common representative

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

Name : SAEGUSA Eiichi Registration Number : 6521

Address : Kitahama TNK Building, 1-7-1, Doshomachi,  
Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-0045, Japan

Telephone No.

06-6203-0941

Facsimile No.

06-6222-1068

Teleprinter No.

☐ Address for correspondence: Mark this check-box where an agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## Continuation of Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Name : OKA Noritoshi

Address : c/o Yodogawa Seisakusho, DAIKIN INDUSTRIES,  
LTD., 1-1, Nishihitotsuya, Settsu-shi,  
Osaka 566-0044, Japan

This person is:

☐ applicant only☒ applicant and inventor☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality: JAPAN

State (that is, country) of residence: JAPAN

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States☐ all designated States except the United States of America☒ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Name : TANAKA Yoshito

Address : c/o Yodogawa Seisakusho, DAIKIN INDUSTRIES,  
LTD., 1-1, Nishihitotsuya, Settsu-shi,  
Osaka 566-0044, Japan

This person is:

☐ applicant only☒ applicant and inventor☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality: JAPAN

State (that is, country) of residence: JAPAN

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States☐ all designated States except the United States of America☒ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Name : NAKAMURA Takayuki

Address : c/o Yodogawa Seisakusho, DAIKIN INDUSTRIES,  
LTD., 1-1, Nishihitotsuya, Settsu-shi,  
Osaka 566-0044, Japan

This person is:

☐ applicant only☒ applicant and inventor☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality: JAPAN

State (that is, country) of residence: JAPAN

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States☐ all designated States except the United States of America☒ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Name : SHIMIZU Tetsuo

Address : c/o Yodogawa Seisakusho, DAIKIN INDUSTRIES,  
LTD., 1-1, Nishihitotsuya, Settsu-shi,  
Osaka 566-0044, Japan

This person is:

☐ applicant only☒ applicant and inventor☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality: JAPAN

State (that is, country) of residence: JAPAN

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States☐ all designated States except the United States of America☒ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**Box No.V DESIGNATION OF STATES**

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (mark the applicable check-boxes; at least one must be marked):

**Regional Patent**

- ☐ **AP** ARIPO Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SZ Swaziland, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- ☐ **EA** Eurasian Patent: AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☒ **EP** European Patent: AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- ☐ **OA** OAPI Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line) .....

**National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):**

- |   |   |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> AL Albania .....                               | <input type="checkbox"/> LS Lesotho .....                                   |
| <input type="checkbox"/> AM Armenia .....                               | <input type="checkbox"/> LT Lithuania .....                                 |
| <input type="checkbox"/> AT Austria .....                               | <input type="checkbox"/> LU Luxembourg .....                                |
| <input type="checkbox"/> AU Australia .....                             | <input type="checkbox"/> LV Latvia .....                                    |
| <input type="checkbox"/> AZ Azerbaijan .....                            | <input type="checkbox"/> MD Republic of Moldova .....                       |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnia and Herzegovina .....                | <input type="checkbox"/> MG Madagascar .....                                |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados .....                              | <input type="checkbox"/> MK The former Yugoslav Republic of Macedonia ..... |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgaria .....                              | <input type="checkbox"/> MN Mongolia .....                                  |
| <input type="checkbox"/> BR Brazil .....                                | <input type="checkbox"/> MW Malawi .....                                    |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus .....                               | <input type="checkbox"/> MX Mexico .....                                    |
| <input type="checkbox"/> CA Canada .....                                | <input type="checkbox"/> NO Norway .....                                    |
| <input type="checkbox"/> CH and LI Switzerland and Liechtenstein .....  | <input type="checkbox"/> NZ New Zealand .....                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN China .....                      | <input type="checkbox"/> PL Poland .....                                    |
| <input type="checkbox"/> CU Cuba .....                                  | <input type="checkbox"/> PT Portugal .....                                  |
| <input type="checkbox"/> CZ Czech Republic .....                        | <input type="checkbox"/> RO Romania .....                                   |
| <input type="checkbox"/> DE Germany .....                               | <input checked="" type="checkbox"/> RU Russian Federation .....             |
| <input type="checkbox"/> DK Denmark .....                               | <input type="checkbox"/> SD Sudan .....                                     |
| <input type="checkbox"/> EE Estonia .....                               | <input type="checkbox"/> SE Sweden .....                                    |
| <input type="checkbox"/> ES Spain .....                                 | <input type="checkbox"/> SG Singapore .....                                 |
| <input type="checkbox"/> FI Finland .....                               | <input type="checkbox"/> SI Slovenia .....                                  |
| <input type="checkbox"/> GB United Kingdom .....                        | <input type="checkbox"/> SK Slovakia .....                                  |
| <input type="checkbox"/> GD Grenada .....                               | <input type="checkbox"/> SL Sierra Leone .....                              |
| <input type="checkbox"/> GE Georgia .....                               | <input type="checkbox"/> TJ Tajikistan .....                                |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana .....                                 | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan .....                              |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia .....                                | <input type="checkbox"/> TR Turkey .....                                    |
| <input type="checkbox"/> HR Croatia .....                               | <input type="checkbox"/> TT Trinidad and Tobago .....                       |
| <input type="checkbox"/> HU Hungary .....                               | <input type="checkbox"/> UA Ukraine .....                                   |
| <input type="checkbox"/> ID Indonesia .....                             | <input type="checkbox"/> UG Uganda .....                                    |
| <input type="checkbox"/> IL Israel .....                                | <input checked="" type="checkbox"/> US United States of America .....       |
| <input type="checkbox"/> IN India .....                                 | <input type="checkbox"/> UZ Uzbekistan .....                                |
| <input type="checkbox"/> IS Iceland .....                               | <input type="checkbox"/> VN Viet Nam .....                                  |
| <input type="checkbox"/> JP Japan .....                                 | <input type="checkbox"/> YU Yugoslavia .....                                |
| <input type="checkbox"/> KE Kenya .....                                 | <input type="checkbox"/> ZW Zimbabwe .....                                  |
| <input type="checkbox"/> KG Kyrgyzstan .....                            |   |
| <input type="checkbox"/> KP Democratic People's Republic of Korea ..... |   |
| <input type="checkbox"/> KR Republic of Korea .....                     |   |
| <input type="checkbox"/> KZ Kazakhstan .....                            |   |
| <input type="checkbox"/> LC Saint Lucia .....                           |   |
| <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka .....                             |   |
| <input type="checkbox"/> LR Liberia .....                               |   |

Check-boxes reserved for designating States (for the purposes of a national patent) which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

**Precautionary Designation Statement:** In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying that designation and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**Supplemental Box***If the Supplemental Box is not used, this sheet should not be included in the request.*

1. If, in any of the Boxes, the space is insufficient to furnish all the information: in such case, write "Continuation of Box No. ..." [indicate the number of the Box] and furnish the information in the same manner as required according to the captions of the Box in which the space was insufficient, in particular:

- (i) if more than two persons are involved as applicants and/or inventors and no "continuation sheet" is available: in such case, write "Continuation of Box No. III" and indicate for each additional person the same type of information as required in Box No. III. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below;
- (ii) if, in Box No. II or in any of the sub-boxes of Box No. III, the indication "the States indicated in the Supplemental Box" is checked: in such case, write "Continuation of Box No. II" or "Continuation of Box No. III" or "Continuation of Boxes No. II and No. III" (as the case may be), indicate the name of the applicant(s) involved and, next to (each) such name, the State(s) (and/or, where applicable, ARIPO, Eurasian, European or OAPI patent) for the purposes of which the named person is applicant;
- (iii) if, in Box No. II or in any of the sub-boxes of Box No. III, the inventor or the inventor/applicant is not inventor for the purposes of all designated States or for the purposes of the United States of America: in such case, write "Continuation of Box No. II" or "Continuation of Box No. III" or "Continuation of Boxes No. II and No. III" (as the case may be), indicate the name of the inventor(s) and, next to (each) such name, the State(s) (and/or, where applicable, ARIPO, Eurasian, European or OAPI patent) for the purposes of which the named person is inventor;
- (iv) if, in addition to the agent(s) indicated in Box No. IV, there are further agents: in such case, write "Continuation of Box No. IV" and indicate for each further agent the same type of information as required in Box No. IV;
- (v) if, in Box No. V, the name of any State (or OAPI) is accompanied by the indication "patent of addition," or "certificate of addition," or if, in Box No. V, the name of the United States of America is accompanied by an indication "continuation" or "continuation-in-part": in such case, write "Continuation of Box No. V" and the name of each State involved (or OAPI), and after the name of each such State (or OAPI), the number of the parent title or parent application and the date of grant of the parent title or filing of the parent application;
- (vi) if, in Box No. VI, there are more than three earlier applications whose priority is claimed: in such case, write "Continuation of Box No. VI" and indicate for each additional earlier application the same type of information as required in Box No. VI;
- (vii) if, in Box No. VI, the earlier application is an ARIPO application: in such case, write "Continuation of Box No. VI", specify the number of the item corresponding to that earlier application and indicate at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed.

2. If, with regard to the precautionary designation statement contained in Box No. V, the applicant wishes to exclude any State(s) from the scope of that statement: in such case, write "Designation(s) excluded from precautionary designation statement" and indicate the name or two-letter code of each State so excluded.

3. If the applicant claims, in respect of any designated Office, the benefits of provisions of the national law concerning non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty: in such case, write "Statement concerning non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty" and furnish that statement below.

CONTINUATION OF BOX NO. IV

Name : KAKEHI Hiromichi

Registration Number : 7651

The same address as box IV

Name : OHARA Takeshi

Registration Number : 8642

The same address as box IV

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Box No. VI PRIORITY CLAIM		<input type="checkbox"/> Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.		
Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country	regional application: regional Office	international application: receiving Office
item (1) 13.05.1998 (13 May, 1998)	Patent Application No. 1998-130421	Japan		
item (2)				
item (3)				

☐ The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office) identified above as item(s):

\* Where the earlier application is an ARIPO application, it is mandatory to indicate in the Supplemental Box at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)). See Supplemental Box.

Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY			
Choice of International Searching Authority (ISA) (if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):		Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):	
ISA / JP		Date (day/month/year)	Number Country (or regional Office)

Box No. VIII CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING	
This international application contains the following number of sheets: request : 5 description (excluding sequence listing part) : 24 claims : 5 abstract : 1 drawings : 1 sequence listing part of description : Total number of sheets : 36	This international application is accompanied by the item(s) marked below: 1. <input checked="" type="checkbox"/> fee calculation sheet 2. <input type="checkbox"/> separate signed power of attorney 3. <input type="checkbox"/> copy of general power of attorney; reference number, if any: 4. <input type="checkbox"/> statement explaining lack of signature 5. <input type="checkbox"/> priority document(s) identified in Box No. VI as item(s): 6. <input type="checkbox"/> translation of international application into (language): 7. <input type="checkbox"/> separate indications concerning deposited microorganism or other biological material 8. <input type="checkbox"/> nucleotide and/or amino acid sequence listing in computer readable form 9. <input type="checkbox"/> other (specify):
Figure of the drawings which should accompany the abstract: Fig. 1	Language of filing of the international application: Japanese

Box No. IX SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT		
Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).		
SAEGUSA Eiji	KAKEHI Hiromichi	OHARA Takeshi
Seal	Seal	Seal

For receiving Office use only		2. Drawings:  <input type="checkbox"/> received:  <input type="checkbox"/> not received:
1. Date of actual receipt of the purported international application:		
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:		
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):		
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA / JP	6. <input type="checkbox"/> Transmittal of search copy delayed until search fee is paid.	

For International Bureau use only	
Date of receipt of the record copy by the International Bureau:	

**THIS PAGE BLANK**



VERIFICATION OF TRANSLATION

Re: U.S. PATENT APPLICATION Serial No.09/700,185

I, Ikuko AIHARA, of Kitahama TNK Building,

7-1, Dosho-machi 1-chome, Chuo-ku,

Osaka 541-0045, Japan

hereby declare that I am the translator of the  
document attached and certify that the following is  
true translation to the best of my knowledge and  
belief.

Signature of translator

Ikuko Aihara  
Ikuko AIHARA

Dated this 5th day of December, 2000

**THIS PAGE BLANK**

P C T

## 国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 11 AUG 2000

WIPO PCT

出願人又は代理人 の書類記号 P99-25	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 99/02398	国際出願日 (日.月.年) 10.05.99	優先日 (日.月.年) 13.05.98
国際特許分類 (IPC) Int. Cl <sup>7</sup> H01M8/02, H01B1/06, C08J5/22		
出願人 (氏名又は名称) ダイキン工業株式会社		

- 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。  
☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で        ページである。
- この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
  - ☒ 国際予備審査報告の基礎
  - ☐ 優先権
  - ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
  - ☐ 発明の単一性の欠如
  - ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
  - ☐ ある種の引用文献
  - ☐ 国際出願の不備
  - ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 02.12.99	国際予備審査報告を作成した日 31.07.00	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 榊原 貴子	4X 9444
電話番号 03-3581-1101 内線 3435		

---

**THIS PAGE BLANK (USE**

## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

- ☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

- ☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

- ☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条 (PCT 35条(2)) に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲 1 - 28

有

請求の範囲

無

進歩性 (I S)

請求の範囲 1 - 28

有

請求の範囲

無

産業上の利用可能性 (I A)

請求の範囲 1 - 28

有

請求の範囲

無

## 2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

国際調査報告に引用されたいずれの文献にも、重合体を構成する単量体組成が異なった2種以上の含フッ素ポリマー鎖セグメントを有する含フッ素多元セグメント化ポリマーを含み、前記含フッ素ポリマー鎖セグメントの少なくとも1つがスルホン酸型官能基を有する固体高分子電解質用材料は記載されておらず、その示唆もない。

そして、本願各請求の範囲に記載された発明は、前記構成を有することにより、高温における引張弾性率の高い固体高分子電解質用材料を提供し、よって、膜厚が薄くても強度の高い固体高分子電解質膜を提供することを可能とする効果を有する。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**





PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

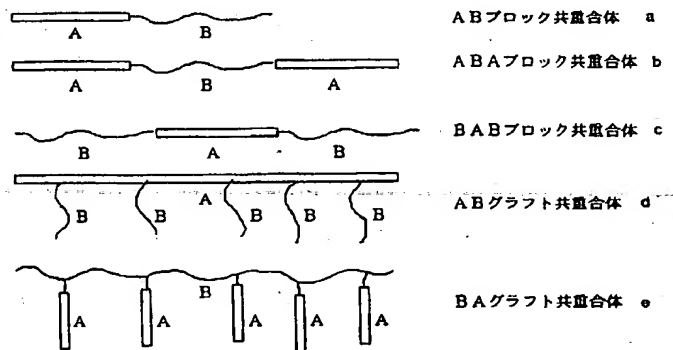
<p>(51) 国際特許分類6 H01M 8/02, H01B 1/06, C08J 5/22</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/59216</p> <p>(43) 国際公開日 1999年11月18日(18.11.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02398</p> <p>(22) 国際出願日 1999年5月10日(10.05.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/130421 1998年5月13日(13.05.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 荒木孝之 (ARAKI, Takayuki)(JP/JP) 岡 憲俊 (OKA, Noritoshi)(JP/JP) 田中義人 (TANAKA, Yoshito)(JP/JP) 中村隆之 (NAKAMURA, Takayuki)(JP/JP) 清水哲男 (SHIMIZU, Tetsuo)(JP/JP) 〒566-0044 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, RU, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>

(54) Title: MATERIAL FOR SOLID POLYELECTROLYTE SUITABLE FOR USE IN FUEL CELL

(54) 発明の名称 燃料電池に使用するのに適した固体高分子電解質用材料

(57) Abstract

A material for solid polyelectrolytes which comprises a polymer comprising two or more fluoropolymer segments differing in monomer composition, wherein at least one of the fluoropolymer segments has sulfonic acid type functional groups.



- a ... A-B BLOCK COPOLYMER
- b ... A-B-A BLOCK COPOLYMER
- c ... B-A-B BLOCK COPOLYMER
- d ... A-B GRAFT COPOLYMER
- e ... B-A GRAFT COPOLYMER

(57)要約

本発明は、重合体を構成する単量体組成が異なった２種以上の含フッ素ポリマー鎖セグメントを有する含フッ素多元セグメント化ポリマーを含み、前記含フッ素ポリマー鎖セグメントの少なくとも１つがスルホン酸型官能基を有する固体高分子電解質用材料に関する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FR	フランス	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GD	グレナダ	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GE	グルジア	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GH	ガーナ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ガンビア	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ギニア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GW	ギニア・ビサウ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	HR	クロアチア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HU	ハンガリー			TR	トルコ
CF	中央アフリカ	ID	インドネシア	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IL	イスラエル	MR	モリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IN	インド	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IS	アイスランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IT	イタリア	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	JP	日本	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	KE	ケニア	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KR	韓国	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク			RO	ルーマニア		

## 明細書

### 燃料電池に使用するのに適した固体高分子電解質用材料

## 技術分野

本発明は、固体高分子電解質に適した含フッ素ポリマー材料に関し、それを用いた固体高分子電解質膜に関するものである。

## 背景技術

燃料電池は、電池に供給される燃料の酸化により化学的エネルギーを直接電気的エネルギーに変換する電気化学的装置である。燃料電池は、一般的には電解質に隣接し且つ接触している２個のガス拡散電極から成っている。燃料電池は、燃料を正電極に供給し且つ酸化体（オキシダント）を負電極に供給する手段を包含する。両電極間には固体または液体電解質が配置され、電解質は正および負の電極間にイオン種を輸送する。

燃料電池には、電解質としてプロトン交換ポリマーフィルムを用いる型のものがある。この場合には、電解質はポリマーフィルムのポリマー主鎖に化学的に結合した複数の酸官能基である。これらのプロトン交換ポリマーフィルムは、例えばスルホン化ポリスチレンであってもよく、更に好ましくはデュポン社製のナフイオン(Nafion)イオン交換ポリマーフィルムのような実質的にフッ素化したスルホン酸ポリマーであってもよい。「固体高分子電解質」という用語は、しばしばこれらのイオン交換ポリマーフィルム構造体を記載するのに用いられる。

プロトン交換ポリマーフィルム燃料電池は公知であり、例えば米国特許第 3 1 3 4 6 9 7 号明細書に記載されている。初期の固体高分子電解質プロトン交換ポリマーフィルム燃料電池は作動可能ではあるが、ポリマーフィルム自体が化学的に不安定であるために、寿命が限定されていた。しかしながら、引き続くデュポン社製のNafionのようなペルフルオロ化したイオン交換活性を有するポリマー材料の開発によって、良好な操作特性と数千時間の寿命を有する上記型の燃料電池が可能となった。

Nafion（ペルフルオロスルホン酸ポリマーフィルム）を用いる固体高分子電解質燃料電池は、一般的には約 8 0 °C の温度で作動する。ポリマーフィルム自体が

実質的にガス不透過性であるので、（液体電解質燃料電池を用いる場合に一般的である）ガスの混合を防止するための多孔質支持マトリックスを必要としない。適当な外部支持体を用いれば、実際の操作において燃料ガスと酸化体ガスとの間に100 psi以上の圧差を実現することができる。これらの特徴は極めて望ましいものであり、これらの燃料電池を酸化体として空気とともに操作して、空気の圧を増加させて酸素の分圧を高くして燃料ガスの圧縮の必要をなくすことが可能になる。例えば、水素／空気燃料電池は燃料側で1気圧で操作し、電池の酸化体側では4気圧以上の空気で操作することができる。

実際には、電極は一般的には加圧／加熱法によって活性プロトン交換ポリマーフィルムに物理的に結合している（例えば米国特許第4272353号明細書）。

当業界の現状では、米国特許第3282875号明細書に記載のようなデュポン社製ペルフルオロスルホン酸ポリマーフィルムが、当量数が約1100～1200のフィルムとして用いられる。当量数は、1当量の塩基を中和するポリマーの重量を意味する。ポリマーフィルムのイオン伝導度はポリマーフィルムの当量数に反比例すると考えられる。当業界の現状において用いられているよりも低い当量数を有するNafionイオン交換ポリマーフィルムのポリマーもあるが（欧州特許出願第0122049号明細書）、当量数が約950未満のポリマーフィルムの物理的安定性は、「Dual Cohesive Energy Densities of Perfluoro-sulphonic Acid (Nafion) Membrane」、Polymer、第21巻、432～435頁、4月、1980年に記載のように低く、それによって電池ユニットの組立時などのハンドリングが困難となったり、又組み立て時や運転時に膜がクリープし、電圧低下やショートなどを起こし、信頼性を損なってしまう。プロトン交換固体高分子電解質の当量数を減少させて、燃料電池におけるイオン移動の抵抗損失を減少させるとともに、受容可能な物性を保持することが極めて求められている。

固体高分子電解質膜について、これらの問題を解決する試みが種々なされている。

例えば、特公表昭62-500759号公報には、前述のポリマー側鎖にスルホン酸基を有するNafionイオン交換ポリマーの構造を改良し、つまり、スルホン酸基を有する側鎖構造をより短鎖のものにし、より低い当量数（1000未満）

において、高温（110℃より高い）での貯蔵弾性率を改善したことが記載されている。これは、Nafionイオン交換ポリマーのガラス転移点又は軟化点（約110℃）を高くし、高温での機械的特性を改良したものである。しかしながら、Nafionイオン交換ポリマーを含めたこれらのスルホン酸基含有ポリマーは本来、非晶性であるか、結晶部分があっても結晶化度が極端に低いものであり、室温及び高温での機械的物性もまた不十分なものである。

また、さらに上記公報のスルホン酸基を有する側鎖が短鎖のスルホン酸基含有ポリマーの合成は大変困難であり、生産性、コスト面で問題がある。

また、特開平6-231778号公報には、イオン交換容量の異なる2種以上のスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体のブレンド物を固体高分子電解質型燃料電池に用い、高イオン交換容量重合体で高い機械的強度の発現に寄与することが記載されている。

しかし、これらの組成物は、スルホン酸基含有モノマー単位の多いパーフルオロカーボン重合体とスルホン酸基含有モノマー単位の少ないパーフルオロカーボン重合体との単なるブレンド物であり、ブレンド前のそれぞれの重合体の中間的な機械的強度となること、またさらに機械的強度に寄与する低イオン交換容量（スルホン酸基の少ない）の重合体自体機械的特性がそれほど優れたものではなく、ブレンド物としたときも十分な機械的強度を与えることができない。またさらに、均一なブレンドがなされ難いため、プロトン移動性の低下も招く。

特開平6-231781号公報には、異なる含水率を有する2種以上のスルホン酸基含有パーフルオロカーボン重合体の積層体からなる固体高分子電解質燃料電池について記載する。つまり、積層体の含水率の低い（スルホン酸基含有モノマー単位の少ない）パーフルオロカーボン重合体で高い機械的強度の発現に寄与することを狙っているが、その含水率の低い重合体自体の機械的強度が不十分であり、薄膜で積層するため積層体膜への機械的強度を十分改善するには至らない。また、積層体膜中に含水率の高い部分と低い部分が存在し、低い部分でプロトン移動性が低下してしまい、全体としてのプロトン移動性が悪くなる。

本発明は、従来の上記のような問題点に鑑みてなされたものである。

従って、本発明の目的はスルホン酸基を有する含フッ素重合体を用いてなる燃

料電池において、それに必要十分な水素イオン伝導性（イオン交換基濃度）と、組立加工時、使用時に必要十分な機械的特性、耐久性を兼ね備えた固体高分子電解質用材料を提供することにある。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、セグメント化ポリマー鎖 A とセグメント化ポリマー鎖 B を合せ持つポリマーを示す概念図である。

図 2 は、実施例 3 及び比較例 1 のポリマーの温度と弾性率の関係を示すグラフである。

#### 発明の開示

本発明者らは、イオン伝導性を与え得るスルホン酸型官能基を含有する含フッ素ポリマー鎖セグメントと、機械的特性の向上に寄与できる含フッ素ポリマー鎖セグメントを含む含フッ素セグメント化ポリマーが、イオン伝導性を低下させずに、機械的特性をより効果的に改善できることを見出した。

それによって、上記の含フッ素セグメント化ポリマーが固体高分子電解質用材料、またそれから得られる固体高分子電解質膜として好ましく用いることができ、さらには燃料電池用として適した材料となり得るものである。

本発明の固体高分子電解質用材料は、重合体を構成する単量体組成が異なった 2 種以上の含フッ素ポリマー鎖セグメントを有する含フッ素多元セグメント化ポリマーを含むものであって、その中の少なくとも 1 つの含フッ素ポリマー鎖セグメントにイオン伝導性機能を付与するスルホン酸型官能基を有するセグメント化ポリマーを含むものである。

本発明において、「スルホン酸型官能基」とは、 $\text{SO}_3\text{M}$ （M は水素原子、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニア、1 級アミン、2 級アミンまたは 3 級アミンにプロトンが付加したアンモニウムカチオンを示す）を示す）、 $\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $\text{SO}_2\text{F}$  を意味する。好ましいスルホン酸型官能基は  $\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $\text{SO}_2\text{F}$  である。

R f は炭素数 1 ～ 40 の 2 価の含フッ素アルキレン基または炭素数 1 ～ 40 のエーテル結合を有する 2 価の含フッ素アルキレン基を示し、好ましくはフッ素原子、水素原子、フッ素以外のハロゲン原子のみから構成される 2 価の含フッ素ア

ルキレン基、エーテル結合を有する2価の含フッ素アルキレン基であり、より好ましくは水素を含まないハロゲン原子のみから構成される2価の含フッ素アルキレン基、エーテル結合を有する2価の含フッ素アルキレン基であり、特にフッ素原子のみから構成されるものが好ましい。

炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基としては、 $-(CF_2)_m-$ ;  
 $-(CF_2CF(CF_3))_{m1}-$ ;  $-(CF(CF_3)CF_2)_{m1}-$ ;  
 $-(CF_2CFC1)_{m2}-$ ;  $-(CF_2CH_2)_{m2}-$ ;  
 $-(CF_2)_{m3}-(CF_2)_{m4}-$ ;  $-(CF_2CF(CFC1_2))_{m1}-$ ;  
 [式中、mは1～40の整数、m1は1～13の整数、m2は1～20の整数、  
 $m3 \geq 1$ 、 $m4 \geq 1$  かつ  $1 \leq m3 + m4 \leq 40$ ]  
 が例示される。

炭素数1～40のエーテル結合を有する2価の含フッ素アルキレン基としては、  
 $-(CF_2CF_2O)_{m2}-$ ;  $-(CF_2CF(CF_3)O)_{m1}-$ ;  
 $-(CF_2CF_2CF_2O)_{m1}-$ ;  $-(CF_2CF_2CH_2O)_{m1}-$ ;  
 $-CF_2O(CF_2CF(CF_3)O)_{m1}-$ ;  $-CF_2O(CF_2CF_2O)_{m5}-$   
 $-(CF_2CF(CFC1_2)O)_{m1}-$ ;  
 [式中、m1およびm2は前記に同じ。m5は1～19の整数]  
 が例示される。

つまり、本発明の固体高分子電解質に用いられる含フッ素多元セグメント化ポリマーは、イオン伝導性機能を有するスルホン酸型官能基含有する含フッ素ポリマー鎖セグメント(セグメントA)と、ポリマー全体に機械的強度、耐久性を与え得る含フッ素ポリマー鎖セグメント(セグメントB)を含む含フッ素セグメント化ポリマーであり、ポリマー全体に機械的強度を向上させるためには、含フッ素ポリマー鎖セグメントBは、結晶性を有するポリマー鎖、または非晶性であってもガラス転移点が高いポリマー鎖が好ましく、具体的には、結晶融点またはガラス転移点が100℃以上、特に好ましくは200℃以上の含フッ素ポリマー鎖セグメント(セグメントB)を有するものが好ましい。

あるいは、イオン伝導性機能がより高いスルホン酸型官能基の含量の高い(当量数の小さい)含フッ素ポリマー鎖セグメント(セグメントC)と、機械的強度、

耐久性がより高い含フッ素ポリマー鎖セグメント（セグメントD）を含む含フッ素セグメント化ポリマーである。

この場合も、含フッ素ポリマー鎖セグメントDは結晶性を有するポリマー鎖または非晶性であってもガラス転移点が高いポリマー鎖が好ましく、具体的には、結晶融点またはガラス転移点が100℃以上、特に好ましくは200℃以上のポリマー鎖セグメントである。

本発明の固体高分子電解質用材料に用いられる含フッ素多元セグメント化ポリマーとは、1分子中にスルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメント（A）と、スルホン酸型官能基を有さない含フッ素ポリマー鎖セグメント（B）とをブロックやグラフトの形態で結合した含フッ素ポリマー；または、1分子中により高いスルホン酸型官能基含量を有する含フッ素ポリマー鎖セグメント（C）と、より低いスルホン酸型官能基含量を有する含フッ素ポリマー鎖セグメント（D）とをブロックやグラフトの形態で結合した含フッ素ポリマーであることが重要である。

本発明において、上記のセグメントAとセグメントB；あるいはセグメントCとセグメントDとをブロックやグラフトなどの形態でつなぎ、含フッ素多元セグメント化ポリマーとする方法については、公知の種々の方法が採用できるが、なかでも特公昭58-4728号公報などに示されたブロック型の含フッ素多元セグメント化ポリマーの製法や、特開昭62-34324号公報に示されたグラフト型の含フッ素多元セグメント化ポリマーの製法などが好ましく採用できる。

とりわけ、セグメント化率（ブロック化率）も高く、均質で規則的なセグメント化ポリマーが得られることから、特公昭58-4728号公報、高分子論文集（Vol. 49、No. 10、1992）記載のいわゆるヨウ素移動重合法で合成されたブロック型の含フッ素多元セグメント化ポリマーが好ましい。

一方、スルホン酸型官能基を含有する含フッ素ポリマー（Aセグメントと同等の単独ポリマー）と上記スルホン酸型官能基を含有する含フッ素ポリマーより優れた機械的物性を有する含フッ素ポリマー（Bセグメントと同等の単独ポリマー）との単なるブレンド混合物を用いたものは、混合するそれぞれの重合体の種類、混合性、相溶性などによって異なるが、一般に、機械的特性が十分に改善されな



かったり、イオン伝導性が低下したりする。

これに対し、本発明のようにスルホン酸型官能基を含有する含フッ素ポリマー鎖セグメント（A）と含フッ素ポリマー鎖セグメント（B）をブロック、グラフトなどで結合させ、；あるいはセグメント（C）とセグメント（D）をブロック、グラフトなどで結合させ、多元セグメント化ポリマーとすることによって、前述のAセグメントと同等ポリマーと、Bセグメントと同等ポリマーとの単なるブレンド混合物に比べて、機械的特性、高温時の機械的特性、耐熱性などが大幅に向上し、固体高分子電解質用材料として用い、燃料電池としたときも、耐熱性、耐久性、耐クリープ性が効果的に改善され、信頼性が向上する。またさらに、1つの分子中にイオン伝導性のセグメントA（またはセグメントC）と、機械的特性を与え得るセグメントB（またはセグメントD）とを有し、より均質組成のポリマー分子からなるため、各セグメントのブレンド物に比べイオン伝導性においても良好なものが得られる。

本発明の固体高分子電解質に用いるのに好ましい含フッ素多元セグメント化ポリマーの第一の形態は、

（セグメントA）：スルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメント

（セグメントB）：スルホン酸型官能基を有さないポリマー鎖セグメント

を含むものである。

本発明の固体高分子電解質に用いるのに好ましい含フッ素多元セグメント化ポリマーの第二の形態は、

（セグメントC）：スルホン酸型官能基の含量がより高い含フッ素ポリマー鎖セグメント；および

（セグメントD）：スルホン酸型官能基の含量がより低いポリマー鎖セグメントを含むものである。

本発明の固体高分子電解質に用いる含フッ素多元セグメント化ポリマー中のセグメントAは、固体高分子電解質として用いるのに必要なイオン伝導性を付与するためのスルホン酸型官能基を有しており、具体的には、

（a）スルホン酸型官能基を有する含フッ素単量体単位；および

（b）該（a）成分と共重合可能なスルホン酸型官能基を有さない含フッ素エチ

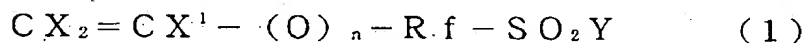
レン性単量体の少なくとも1種の単量体単位を含む共ポリマー鎖である。

本発明の固体高分子電解質に用いる含フッ素多元セグメント化ポリマー中のセグメントC及びDは、固体高分子電解質として用いるのに必要なイオン伝導性を付与するためのスルホン酸型官能基を有しており、具体的には、

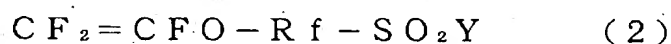
(c)スルホン酸型官能基を有する前記含フッ素エチレン性単量体単位と

(d) 該(c)成分と共重合可能であり、且つ、スルホン酸型の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体のうち少なくとも1種の単量体単位を含む共ポリマー鎖である。

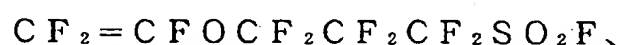
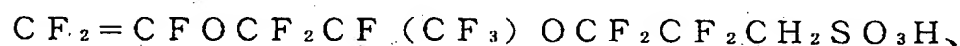
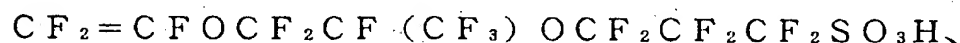
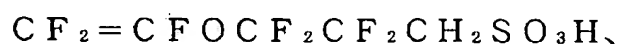
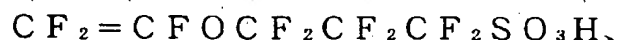
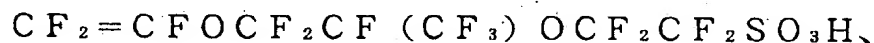
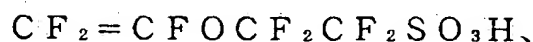
セグメントA、C及びDを構成するスルホン酸型官能基を有する含フッ素エチレン性単量体(a)または(c)は、具体的には式(1)

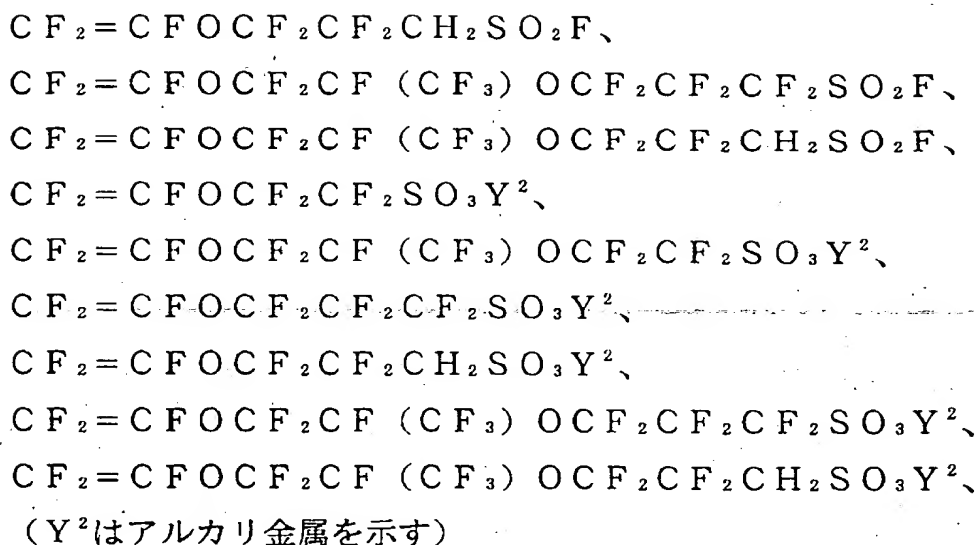


〔式中、X及びX'は同じかまたは異なり、いずれも水素原子またはフッ素原子を示す。Yは、F、Cl、OY' (Y'は水素原子、アルカリ金属、炭素数1～5のアルキル基)を示す。Rfは炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1～40のエーテル結合を有する2価の含フッ素アルキレン基を示す。nは0または1を示す。〕で表される単量体が好ましく、中でも、式(2)



〔式中、Y及びRfは式(1)と同じ〕で表される単量体が好ましい。該単量体は、具体的には





などが好ましい具体例として挙げられる。

セグメントA、C、Dを構成する単量体単位(b)または(d)は、(a)または(c)以外の単量体単位でよいが、実質的には官能基を含まない含フッ素エチレン性単量体から選ばれるものであり、具体的には、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、ビニリデンフルオライド(VdF)、フッ化ビニル、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)(PAVE)類、ヘキサフルオロイソブテン、



(式中、XはH、ClまたはFから選ばれる。nはともに1~5の整数を示す。)等が挙げられる。

また、前記含フッ素エチレン性単量体に加えて、耐アルカリ性、耐熱性、耐久性を低下させない範囲でフッ素を有さないエチレン性単量体を共重合してもよい。その場合、フッ素を有さないエチレン性単量体は、耐熱性を低下させないためにも炭素数5以下のエチレン性単量体から選ばれることが好ましく、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテンなどが挙げられる。

これらの中でもイオン伝導性、耐酸性、耐アルカリ性、耐熱性、耐久性の面で式(2)で示されるスルホン酸型官能基を有する単量体単位とパーハロオレフィン単位を含む共重合体鎖、特に式(2)で示されるスルホン酸型官能基を有する単量体単位とテトラフルオロオレフィン単位からなる共重合体鎖であることが好

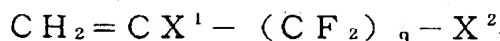
ましい。

セグメントA中のスルホン酸型官能基の含量、つまりセグメントAのみのポリマー鎖に対するスルホン酸型官能基含有含フッ素単位の含有量は、固体高分子電解質として目標にするイオン伝導性や機械的物性によって種々選択されるが、通常5モル%～80モル%、好ましくは7モル%～70モル%、さらに好ましくは10～50モル%である。

セグメントAおよびセグメントBを含む本発明の含フッ素多元セグメント化ポリマー中のセグメントBは、固体高分子電解質に必要な機械的物性を付与する能力を持つポリマー鎖であれば基本的に限定されず、セグメントAの種類や目標に応じて選択すればよい。前述のように、結晶性を有するか、非晶質であってもガラス転移点の高いポリマー鎖であることが好ましく、具体的には100℃以上、特に200℃以上のポリマー鎖であることが好ましい。

セグメントBを構成し得る単量体のうち含フッ素単量体としては、例えばTFE、CTFE、PAVE、HFP、 $CF_2=CF-(CF_2)_p-X$ 、

(式中、pは1～10の整数であり、XはFまたはClを示す。)、パーフルオロ-2-ブテンなどのパーハロオレフィン類；VdF、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、



(式中、 $X^1$ および $X^2$ は各々HまたはFを示し、qは1～10の整数を示す)、 $CH_2=C(CF_3)_2$ などの部分フッ素化オレフィン類の1種または2種以上が挙げられる。また、これらと共重合可能な単量体、例えばエチレン、プロピレン、塩化ビニル、ビニルエーテル類、カルボン酸ビニルエステル類、アクリル類の1種または2種以上も共重合成分として使用できる。

これらのうち、耐酸性、耐アルカリ性、耐熱性、耐久性の点から、主成分に用いる単量体としては含フッ素オレフィン単独または含フッ素オレフィン同士の組合せ、エチレンとTFEの組合わせ、エチレンとCTFEの組合わせが好ましく、特にパーハロオレフィン同士の組合せが好ましい。

具体的には、

(1) VdF/TFE (0～100/100～0)、特にVdF/TFE (70

～99/30～1)、PTFEまたはPVdF;

(2) エチレン/TFE/HFP (6～43/40～81/10～30)、3, 3, 3-トリフルオロプロピレン-1, 2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピレン-1/PAVE (40～60/60～40);

(3) TFE/CF<sub>2</sub>=CF-Rf (Rfは前記に同じ。CF<sub>2</sub>=CF-Rfが15モル%未満);

(4) VdF/TFE/CTFE (50～99/30～0/20～1);

(5) VdF/TFE/CTFE (50～99/30～0/20～1);

(6) エチレン/TFE (30～60/70～40);

(7) ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE);

(8) エチレン/CTFE (30～60/70～40);

等が挙げられる。

なかでも、テトラフルオロエチレン85モル%～100モル%と、式(1):



〔式中、Rf<sup>a</sup>はCF<sub>3</sub>またはORf<sup>b</sup> (Rf<sup>b</sup>は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を示す。)〕で表されるモノマー15～0モル%を含むポリマー鎖であるものが特に好ましく、前述のセグメントAと組み合わせてセグメント化ポリマーとすることによって、イオン伝導性と耐酸性、耐アルカリ性、耐熱性、耐久性及び機械的物性を兼ね備えた固体高分子電解質に適した材料となり得る。

セグメントC及びセグメントDを含む含フッ素多元セグメント化ポリマーにおいて、セグメントC中のスルホン酸型官能基の含量、つまりセグメントCのみのポリマー鎖に対するスルホン酸型官能基含有含フッ素単位の含有量は、固体高分子電解質として目標にするイオン伝導性や機械的物性によって種々選択されるが、通常10モル%～60モル%、好ましくは13モル%～50モル%、さらに好ましくは20～40モル%である。

セグメントD中のスルホン酸型官能基の含量、つまりセグメントDのみのポリマー鎖に対するスルホン酸型官能基含有含フッ素単位の含有量は、固体高分子電解質として目標にするイオン伝導性や機械的物性によって種々選択されるが、通常0.1モル%～2.0モル%、好ましくは1モル%～13モル%、さらに好まし

くは1～10モル%である。但し、セグメントD中のスルホン酸型官能基の含量は、セグメントC中のスルホン酸型官能基の含量を超えることがないようにする。

セグメントA及びセグメントBを含む含フッ素セグメント化ポリマー中のスルホン酸型官能基の含量は、10～60モル%、好ましくは13～50モル%、さらに好ましくは20～40モル%である。

含フッ素セグメント化ポリマー中のスルホン酸含有量が少なすぎると、イオン伝導性が不十分となり、多すぎると水による膨潤が過剰になったり機械物性が低下したりする。

これらのセグメントAとセグメントB、あるいはセグメントCとセグメントDとを結合させ、セグメント化ポリマーとする方法は、グラフト重合体とするか、ブロック重合体とするかによって種々選択できる。中でもヨウ素移動重合法を利用することによって効率よく且つブロック化率よくA-B、B-A-B、A-B-A；あるいはC-D、D-C-D、C-D-Cなどのブロックタイプのセグメント化ポリマーとすることができる。

B-A-B (D-C-D) のブロックタイプのセグメント化ポリマーの製造例を示す。

(セグメントA、C)

例えば、実質的に無酸素下で、水媒体中でヨウ素化合物、好ましくはジヨウ素化合物の存在下に前記セグメントAを構成する単量体((a)及び(b))を加圧下で攪拌しながらラジカル開始剤の存在下乳化重合を行う方法が挙げられる。

セグメントAを構成する単量体((a)及び(b))に代えて、セグメントCを構成する単量体((c)及び(d))を用いることに、同様にしてセグメントCを合成することができる。

用いるジヨウ素化合物の代表例としては、例えば1, 3-ジヨードパーフルオロプロパン、1, 4-ジヨードパーフルオロブタン、1, 3-ジヨード-2-クロロパーフルオロプロパン、1, 5-ジヨード-2, 4-ジクロロパーフルオロペンタン、1, 6-ジヨードパーフルオロヘキサン、1, 8-ジヨードパーフルオロオクタン、1, 12-ジヨードパーフルオロドデカンおよび1, 16-ジヨードパーフルオロヘキサデカン、ジヨードメタン、1, 2-ジヨードエタンであ

る。これらの化合物は単独で使用してもよく、相互に組み合わせて使用することもできる。なかでも1, 4-ジオードパーフルオロブタンが好ましい。ジヨウ素化合物の量は、セグメントA、C全重量に対して0.01~1重量%である。

本発明におけるセグメントA、Cの製造で使用するラジカル重合開始剤は、従来からフッ素系エラストマーの重合に使用されているものと同じものであってよい。これらの開始剤には有機及び無機の過酸化物並びにアゾ化合物がある。典型的な開始剤として、過硫酸塩類、過酸化カーボネート類、過酸化エステル類などがあり、好ましい開始剤として過硫酸アンモニウム（APS）が挙げられる。APSは単独で使用してもよく、またサルファイト類、亜硫酸塩類のような還元剤と組み合わせて使用することもできる。

乳化重合に使用される乳化剤としては、広範囲なものが使用可能であるが、重合中に起こる乳化剤分子への連鎖移動反応を抑制する観点から、フルオロカーボン鎖またはフルオロポリエーテル鎖を有するカルボン酸の塩類が望ましい。乳化剤の使用量は、添加された水の約0.05~15重量%が望ましく、特に0.2~10重量%が望ましい。

このようにして得られるセグメントA、Cの重合体の末端部分（例えば両末端）はヨウ素原子を有しており、次のセグメントB、Dのポリマー鎖と重合を行う場合の開始点となる。

（セグメントB、Dのブロック重合）

セグメントB、Dのブロック共重合は、上記のセグメントA、Cの乳化重合に引き続き、単量体をセグメントB、D用に代えて行うことによって達成され、B-A-B、D-C-Dブロック型の各セグメント化ポリマーを得ることができる。

かくして得られるセグメント化ポリマーの分子量は、

セグメントAで5000~1000000、特に20000~500000のものが好ましく、

セグメントB（両末端の合計）で1000~1200000、特に3000~600000のものが好ましく、

セグメントCで1000~1000000、特に10000~500000のものが好ましく、

セグメントD（両末端の合計）で1000～1200000、特に3000～600000のものが好ましく利用できる。低すぎる分子量は機械的特性が不十分となり、高すぎる分子量はフィルムや膜などへの成形性が低下する。

また、本発明のセグメントAとセグメントBを有するセグメント化ポリマー中のセグメントAとセグメントB（両末端合計）の存在比率は、固体高分子電解質として目標とするイオン伝導性、機械的物性などにより適宜選択され、また各セグメントの組成によっても異なるが、セグメントA：セグメントB＝5：95～98：2（重量％）の範囲から好ましく選ばれ、なかでも、セグメントA：セグメントB＝20：80～95：5（重量％）、特に30：70～90：10（重量％）であることが好ましい。

セグメントBの比率が小さすぎると機械的特性の改善効果が乏しくなり、大きすぎるとイオン伝導性が不十分となりやすい。

また、本発明のセグメントCとセグメントDを有するセグメント化ポリマー中のセグメントCとセグメントD（両末端合計）の存在比率は、固体高分子電解質として目標とするイオン伝導性、機械的物性などにより適宜選択され、また各セグメントの組成によっても異なるが、セグメントC：セグメントD＝5：95～98：2（重量％）の範囲から好ましく選ばれ、なかでも、セグメントC：セグメントD＝20：80～95：5（重量％）、特に30：70～90：10（重量％）であることが好ましい。

セグメントB、Dの比率が小さすぎると機械的特性の改善効果が乏しくなり、大きすぎるとイオン伝導性が不十分となりやすい。

以上のように、種々のスルホン酸型官能基を有する含フッ素セグメント化ポリマーを得ることができるが、燃料電池などに利用する固体高分子電解質として利用するためには、いわゆる公知の中和滴定法で測定される当量数で400～1600（セグメント化ポリマー全体に対して）のものから選択される。特に有用なのはセグメント化ポリマー全体に対し500～1200の当量数のものであり、なかでも700～1100の当量数としたものが特に好ましい。

なかでも、セグメントC及びDを有する含フッ素セグメント化ポリマーにおいて、ポリマー全体に機械的物性を付与するためには、含フッ素ポリマー鎖セグメ



ントDの当量数は、1000以上、好ましくは1300以上、より好ましくは1500以上である。

大きすぎる当量数は、イオン伝導性が不十分となり、小さすぎる当量数は、セグメント化ポリマーの水和が過剰となり、膨潤も過剰となり、ガス透過性も過剰となる。またさらに機械的物性自体も低下する傾向となる。

本明細書において、セグメントA<sup>1</sup>、セグメントB<sup>1</sup>、セグメントC<sup>1</sup>及びセグメントD<sup>1</sup>は、各々セグメントA、セグメントB、セグメントC及びセグメントDに包含される。

含フッ素ポリマー鎖セグメントA<sup>1</sup>と含フッ素ポリマー鎖セグメントB<sup>1</sup>を含む含フッ素多元セグメント化ポリマーは、新規物質であり、含フッ素ポリマー鎖セグメントAと含フッ素ポリマー鎖セグメントBを含む前記含フッ素多元セグメント化ポリマーに包含される。

スルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメントA<sup>1</sup>と、スルホン酸型官能基を含まない含フッ素ポリマー鎖セグメントB<sup>1</sup>を含む含フッ素多元セグメント化ポリマーにおいて；

セグメントA<sup>1</sup>は、

(e) 式(1)



〔式中、X、X<sup>1</sup>、Y、n及びRfは前記に同じ。〕で表される少なくとも1種の構造単位を1～50モル%と、

(f) スルホン酸型官能基を含まない少なくとも1種のエチレン性単量体の構造単位を99～50モル%

を含む分子量5000～750000の共重合体である。

セグメントB<sup>1</sup>は少なくとも1種の含フッ素エチレン性単量体単位を含む分子量3000～1200000の含フッ素ポリマー鎖である。

スルホン酸型官能基を有する含フッ素エチレン性単量体(e)は、好ましくは式

(2)：



〔式中、Y及びRfは式(1)と同じ〕で表される化合物である。

スルホン酸型官能基を含まないエチレン性単量体(f)は、好ましくは含フッ素エチレン性単量体から選ばれるものであり、特に好ましくはテトラフルオロエチレンである。

セグメントB<sup>1</sup>は、好ましくはテトラフルオロエチレン85～100モル%と、式(3)：

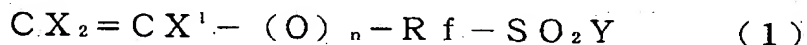


〔式中、Rf<sup>a</sup>はCF<sub>3</sub>またはORf<sup>b</sup> (Rf<sup>b</sup>は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を示す。)〕で表されるモノマー15～90モル%からなるポリマー鎖である。

少なくとも2種のスルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメントC<sup>1</sup>及びD<sup>1</sup>を含有する含フッ素多元セグメント化ポリマーにおいて、

セグメントC<sup>1</sup>は、

(g) 式(1)

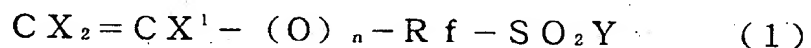


〔式中、X、X<sup>1</sup>、Y、n及びRfは前記に同じ。〕のスルホン酸型官能基を有する少なくとも1種の含フッ素エチレン性単量体の構造単位を13～50モル%と、

(h) スルホン酸型官能基を含まない少なくとも1種のエチレン性単量体の構造単位を87～50モル%含む分子量5000～750000の共重合体である。

セグメントD<sup>1</sup>は、

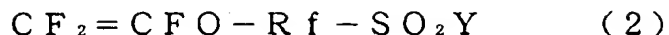
(i) 式(1)



〔式中、X、X<sup>1</sup>、Y、n及びRfは前記に同じ。〕で表されるスルホン酸型官能基を有する少なくとも1種の含フッ素エチレン性単量体構造単位を0.1モル%以上、13モル%未満と、

(j) スルホン酸型官能基を含まない少なくとも1種のエチレン性単量体構造単位を87モル%を超えて99.9モル%まで含む分子量3000～1200000の含フッ素ポリマー鎖である含フッ素多元セグメント化ポリマーである。

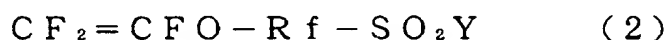
スルホン酸型官能基を有する含フッ素エチレン性単量体(g)は、好ましくは式(2)



〔式中、Y及びRfは式(1)と同じ〕で表される化合物である。

スルホン酸型官能基を含まないエチレン性単量体(h)は、好ましくは含フッ素エチレン性単量体を少なくとも1種含有し、好ましくはテトラフルオロエチレンである。

スルホン酸型官能基を有する含フッ素エチレン性単量体(i)は、好ましくは式(2)



〔式中、Y及びRfは式(1)と同じ〕で表される化合物である。

スルホン酸型官能基を含まないエチレン性単量体(j)は、好ましくは含フッ素エチレン性単量体を少なくとも1種を含有し、より好ましくはテトラフルオロエチレンである。

本発明の含フッ素多元セグメント化ポリマーを用い、常法に従って、固体高分子電解質膜を製造することができる。

固体高分子電解質膜において、含フッ素多元セグメント化ポリマーに含まれるスルホン酸型官能基は、好ましくはプロトン化されたスルホン酸基( $\text{SO}_3\text{H}$ )であり、 $110^\circ\text{C}$ 以上の温度で弾性率が $1 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ 以上であるのが好ましく、 $150^\circ\text{C}$ 以上の温度で弾性率が $1 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ 以上であるのがより好ましく、 $110^\circ\text{C}$ 以上の温度で弾性率が $3 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ 以上であるのがさらに好ましい。

本発明の固体高分子電解質膜において、含フッ素多元セグメント化ポリマー全体に対する当量数は、1600以下、好ましくは1100以下、より好ましくは1000以下、さらに好ましくは900以下、特に800以下である。

固体高分子電解質膜の厚みは、乾燥重量で $30 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度であり、好ましくは $40 \sim 400 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $50 \sim 300 \mu\text{m}$ である。

本発明の固体高分子電解質用材料あるいは固体高分子電解質膜を用い、燃料電池を得ることができる。

固体高分子電解質用材料あるいは固体高分子電解質膜以外の燃料電池の構成要素としては、特に限定されず、公知のものが広く使用可能であり、たとえばガス

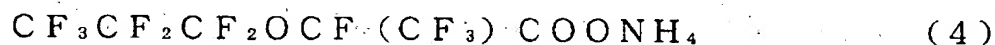
拡散電極には、白金触媒微粒子を担持させた導電性のカーボンブラック粉末を PTFE、FEP などの疎水性樹脂結着剤で保持させた多孔質体のシートが挙げられる。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例及び比較例を用いてより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

合成例 1 (セグメント A または C に相当するスルホン酸フルオライド基を有する含フッ素ポリマー鎖の合成)

攪拌機、温度計、圧力計を備えた 500 ml のステンレス製のオートクレーブに純水 225 g、式 (4)



で示される乳化剤 25 g、式 (5)



で示されるスルホン酸フルオライド基を有する単量体 (PF SF と略す) 5.0 g と、ジヨウ素化合物  $\text{I}-(\text{CF}_2)_4-\text{I}$  の 0.1 g を仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換したのち、攪拌しながら 60℃ に内温を保ち、テトラフルオロエチレンのガスを内圧が 1.5 kgf/cm<sup>2</sup>G となるように仕込んだ。次いで、過硫酸アンモニウム (APS) の 0.1% 水溶液 5.0 ml を窒素圧で圧入して反応を開始した。重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、1.0 kgf/cm<sup>2</sup>G まで低下した時点で、テトラフルオロエチレンガスで 1.5 kgf/cm<sup>2</sup>G まで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。テトラフルオロエチレンガスの供給を続けながら、重合開始からテトラフルオロエチレンガスが 1.5 g 消費されるごとに前記スルホン酸フルオライド基を有する単量体 (PF SF) の 2.5 g を計 9 回 (計 22.5 g) 圧入して重合を継続し、テトラフルオロエチレンが 15 g 消費された時点で供給を止めてオートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出し、固形分濃度 13.6% の水性分散体 293 g を得た。

この水性分散体の 1 g を取り、凍結させ凝析を行い解凍後、凝析物を水洗、真空乾燥して白色の重合体を得た。

この乾燥後の白色重合体は、パーフルオロベンゼン、HCF C-225 などの

フッ素系溶剤に完全に溶解した。

$^{19}\text{F}$ -NMR分析の結果、この重合体のモノマー単位組成は、TFE/PFSF = 74.5/25.5モル%であった。

DSC分析により、結晶融点は観測されなかった。

実施例1（セグメントBのブロック共重合（B-A-B型））

合成例1で用いたのと同様の500mlオートクレーブに合成例1で得たスルホン酸フルオリド基を有する含フッ素重合体の水性分散体（13.6%濃度のもの）120gと純水120gを仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換したのち、攪拌を行いながら60℃に内温を保った。

あらかじめボンベ中で混合調整したテトラフルオロエチレン/パーフルオロプロピルビニルエーテル（PPVEと略す）（97/3モル%）のモノマー混合ガスを内圧が7.5kgf/cm<sup>2</sup>Gになるように圧入した。次いで、過硫酸アンモニウム（APS）の0.1%水溶液3mlを窒素圧で圧入して反応を開始した。重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、7.0kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した時点で、上記のモノマー混合ガスで7.5kgf/cm<sup>2</sup>Gまで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返して、テトラフルオロエチレン/PPVEモノマー混合ガスを供給した。重合開始より、モノマー混合ガスが7.0g消費した時点で供給を止め、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出し、固形分濃度9.5%の水性分散体245gを得た。ポリマー得量の増加により計算された重合体全体に対するセグメントBの比率、すなわち

$$\{ (\text{後重合で得られたポリマー得量}) - (\text{仕込んだポリマー量}) \} \div$$

$$(\text{後重合で得られたポリマー得量}) \times 100 = 30\% \text{であった。}$$

得られた水性分散体を凍結凝析し、析出したポリマーを水洗、乾燥して白色重合体を得た。

得られた重合体は、パーフルオロベンゼン、HCFC-225などのフッ素系溶剤に不溶性となった。

$^{19}\text{F}$ -NMR分析により、このセグメント化ポリマー全体のモノマー単位組成は、TFE/PFSF/PPVE = 85.1/13.9/1.0モル%であった。

DSC分析によって、後重合によって付加されたセグメントBに由来する結晶

融点が303℃に観測された。

#### 実施例2（セグメントBのブロック共重合（B-A-B型））

実施例1と同様に500mlオートクレーブに合成例1で得た水性分散体（13.6%濃度のもの）120gと水120gを仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換したのち、攪拌を行いながら60℃に内温を保った。

あらかじめボンベ中で混合調整したテトラフルオロエチレン／パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（97／3モル%）のモノマー混合ガスを内圧が6.0kgf/cm<sup>2</sup>Gとなるように圧入した。次いで、過硫酸アンモニウム（APS）の0.1%水溶液1.5mlを窒素圧で圧入して反応を開始した。重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、5.5kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した時点で、上記のモノマー混合ガスで6.0kgf/cm<sup>2</sup>Gまで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返して、テトラフルオロエチレン／PPVEモノマー混合ガスを供給した。重合開始より、モノマー混合ガスが3.3g消費した時点で供給を止め、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出し、固形分濃度7.9%の水性分散体249gを得た。ポリマー得量の増加により計算された重合体全体に対するセグメントBの比率、すなわち

$$\{ (\text{後重合で得られたポリマー得量}) - (\text{仕込んだポリマー量}) \} \div$$
$$(\text{後重合で得られたポリマー得量}) \times 100 = 17\% \text{であった。}$$

得られた水性分散体を凍結凝析し、析出したポリマーを水洗、乾燥して白色重合体を得た。

得られた重合体は、パーフルオロベンゼン、HCFC-225などのフッ素系溶剤に不溶性となった。

<sup>19</sup>F-NMR分析により、このセグメント化ポリマー全体のモノマー単位組成は、TFE／PFSE／PPVE=81.8／17.7／0.5モル%であった。

DSC分析によって、後重合によってセグメントBに由来する結晶融点が301℃に観測された。

#### 実施例3（当量数、含水率及び動的粘弾性の測定）

実施例1で得たスルホン酸フルオリド基（-SO<sub>2</sub>F）を有する含フッ素セグメント化ポリマーを用いて、以下に示す通り加水分解しスルホン酸基（-SO<sub>3</sub>H

基)に変換した後、当量数、含水率及び動的粘弾性を測定した。結果を表1に示す。

(1)  $-SO_2F$  基の加水分解

実施例1で得た白色固体を25%NaOH水溶液に完全に浸し、90℃で8時間放置した。次いで固体を6N-HCl水に室温で4時間浸漬させた後、110℃で6時間乾燥させた。

(2) 当量数の測定

当量数は、塩基1当量(例えば水酸化ナトリウム1当量)を完全に中和させるのに必要なポリマーの重量(g)を表している。上記加水分解、乾燥後の含フッ素セグメント化ポリマーの所定量を用い、過剰のNaOH水溶液でポリマー中の $SO_3H$ 基を完全に中和させた後の過剰分のNaOHの量を0.1N-HCl水で滴定し、中和に関与したNaOHの当量数を算出し(逆滴定)、さらに当量数を算出した。

さらに、実施例1のポリマーを用いて以下のようにフィルムを作成し、含水率及び得られた含水フィルムの動的粘弾性を測定した。

(3) フィルムの作成

実施例1で得た $-SO_2F$ 基を有する含フッ素セグメント化ポリマーを100mmφの金型に入れ、350℃に設定したプレス機にセットし、予熱20分間行ったのち、70kg/cm<sup>2</sup>で1分間圧縮成形を行い、厚さ0.2mmのフィルムを得た。得られた $-SO_2F$ 基を有するフィルムを前述の(1)と同様の操作を行い加水分解、乾燥を行った。

(4) 含水率の測定

(3)で得た乾燥フィルムを沸騰した純水中に浸し、30分間放置した。フィルム表面に付着した水滴を拭い、重量( $W_1$ )を測定した後、110℃で16時間乾燥し、重量( $W_2$ )を測定した。

含水率を、 $\Delta W = 100 \times (W_1 - W_2) / W_2$  (%) より算出した。

(5) 動的粘弾性の測定による引張弾性率の算出

(3)で得たフィルムを(4)と同様な方法で含水させた。含水操作後直ちに、約35×5mmの短冊状に切断し、レオメトリック社製の粘弾性測定装置RSA

－ 2 にセットし、周波数 1 H z にて各温度で引張弾性率を測定した。結果を表 1 及び図 2 に示した。

#### 実施例 4（当量数、含水率の測定）

実施例 2 で得たスルホン酸フルオライド基（ $-\text{SO}_2\text{F}$  基）を有する含フッ素セグメント化ポリマーを用いた以外は実施例 3 と同様にして加水分解当量数の測定、フィルム作成、及び含水率の測定を行った。結果を表 1 に示した。

#### 比較例 1

Nafion（登録商標）117 メンブラン（デュポン社製）（乾燥状態で 7 m i l : 約 170  $\mu\text{m}$  のフィルム）を用いて、実施例 3 と同様に当量数、含水率及び動的粘弾性の測定を行った。結果を表 1 及び図 2 に示す。



表 1

	実施例 3	実施例 4	比較例 1
被験サンプル	実施例 1	実施例 2	Nafion117
セグメント B の融点(°C)	3 0 3	3 0 1	—
セグメント B の含有率(wt. %)	3 0	1 7	—
当量数	1 0 9 0	9 9 0	—
含水率 (%)	2 8	3 0	3 2
引張弾性率(dyn/cm <sup>2</sup> )			
2 5 °C	$1.7 \times 10^9$	—	$2.7 \times 10^9$
5 0 °C	$2.4 \times 10^9$	—	$2.5 \times 10^9$
1 1 0 °C	$1.0 \times 10^9$	—	$1.6 \times 10^8$
1 5 0 °C	$3.9 \times 10^8$	—	熔融
2 0 0 °C	$2.1 \times 10^8$	—	熔融

#### 実施例 5 (セグメント D のブロック共重合 ; D-C-D 型)

実施例 1 と同様に 5 0 0 m l オートクレーブに合成例 1 で得た水性分散体 ( 1 3 . 6 % 濃度のもの ) 1 2 0 g と純水 1 2 0 g を仕込み、系内を窒素ガスで充分に置換したのち、攪拌を行いながら 6 0 °C に内温を保った。

テトラフルオロエチレンガスを内圧 1 . 5 kg f / cm<sup>2</sup> G となるように圧入した。次いで、過硫酸アンモニウム ( A P S ) の 0 . 1 % 水溶液 1 . 5 m l を窒素圧で圧入して反応を開始した。重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、1 . 0 kg f / cm<sup>2</sup> G まで低下した時点で、上記のモノマー混合ガスで 1 . 5 kg f / cm<sup>2</sup> G まで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。テトラフルオロエチレンガスの供給を続けながら、重合開始よりテトラフルオロエチレンガスが 1 . 2 g 消費されるごとに前記スルホン酸フルオライド基を有する単量体 ( P F S F ) の 0 . 5 g を計 9 回 ( 計 4 . 5 g ) 圧入して重合を継続し、テトラフルオロエチレンが 1 2 g 消費された時点で供給を止めてオートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出し、固形分濃度 1 3 . 0 % の水性分散体 2 5 7 g を得た。

ポリマー得量の増加により計算された重合体全体に対するセグメント D の比率、

すなわち

$$\left\{ (\text{後重合で得られたポリマー得量}) - (\text{仕込んだポリマー量}) \right\} \div (\text{後重合で得られたポリマー得量}) \times 100 = 51.1\% \text{であった。}$$

得られた水性分散体を実施例 1 と同様に凍結凝析、水洗、乾燥して白色固体を分離した。

得られた白色固体は、パーフルオロベンゼン、HCFC-225 などのフッ素系溶剤に不溶性となった。

$^{19}\text{F}$ -NMR 分析により、このセグメント化ポリマー全体のモノマー単位組成は、TFE/PFSF = 85/15 モル%であった。

上記ポリマー組成と使用した合成例 1 のポリマー組成から算出されるセグメント D のモノマー単位組成は、TFE/PFSF = 92/8 モル%であった。

DSC 分析によって、後重合によってセグメント D に由来する結晶融点が 285°C に観測された。

上記乾燥ポリマーを加水分解したものの当量数は、1040 であった。

## 請求の範囲

1. 重合体を構成する単量体組成が異なった2種以上の含フッ素ポリマー鎖セグメントを有する含フッ素多元セグメント化ポリマーを含み、前記含フッ素ポリマー鎖セグメントの少なくとも1つがスルホン酸型官能基を有する固体高分子電解質用材料。
2. スルホン酸型官能基を有する前記含フッ素ポリマー鎖セグメントAと、スルホン酸型官能基を有さない含フッ素ポリマー鎖セグメントBを有する含フッ素多元セグメント化ポリマーを含み、前記含フッ素ポリマー鎖セグメントBの結晶融点またはガラス転移点が100℃以上である請求項1に記載の固体高分子電解質用材料。
3. スルホン酸型官能基を有する前記含フッ素ポリマー鎖セグメントAが、
  - (a) スルホン酸型官能基を有する含フッ素エチレン性単量体単位と；
  - (b) 該(a)成分と共重合可能なスルホン酸型官能基を有さない少なくとも1種の含フッ素エチレン性単量体単位
 を含む共重合体である請求項2に記載の固体高分子電解質用材料。
4. スルホン酸型官能基を有する前記含フッ素エチレン性単量体単位(a)が、式(1)
 
$$\text{CX}_2 = \text{CX}^1 - (\text{O})_n - \text{Rf} - \text{SO}_2\text{Y} \quad (1)$$
 [式中、X及びX<sup>1</sup>は同じかまたは異なり、いずれも水素原子またはフッ素原子を示す。Yは、F、ClまたはOY<sup>1</sup>(Y<sup>1</sup>は水素原子、アルカリ金属、炭素数1～5のアルキル基)を示す。Rfは炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1～40のエーテル結合を有する2価の含フッ素アルキレン基を示す。nは0または1を示す。]で表される請求項3に記載の固体高分子電解質用材料。
5. 少なくとも1種のスルホン酸型官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体単位(b)がテトラフルオロエチレンである請求項3に記載の固体高分子電解質用材料。
6. 含フッ素ポリマー鎖セグメントBがテトラフルオロエチレン85～100モル%と、式(3)：



〔式中、 $Rf^a$ は $CF_3$ または $ORf^b$  ( $Rf^b$ は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を示す。)〕で表されるモノマー15～0モル%からなるポリマー鎖である請求項2に記載の固体高分子電解質用材料。

7. 前記含フッ素多元セグメント化ポリマーの当量数が、400～1600である請求項2に記載の固体高分子電解質用材料。

8. スルホン酸型官能基を有する少なくとも2種の前記含フッ素ポリマー鎖セグメントC及びDを有する含フッ素多元セグメント化ポリマーを含み、含フッ素ポリマー鎖セグメントCの当量数が、含フッ素ポリマー鎖セグメントDの当量数よりも小さいことを特徴とする請求項1に記載の固体高分子電解質用材料。

9. 前記含フッ素ポリマー鎖セグメントDの結晶融点またはガラス転移点が100℃以上である請求項8に記載の固体高分子電解質用材料。

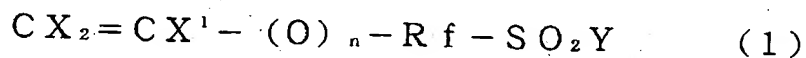
10. スルホン酸型官能基を有する前記含フッ素ポリマー鎖セグメントC及びDが、

(c)スルホン酸型官能基を有する前記含フッ素エチレン性単量体単位と

(d) 該(c)成分と共重合可能であり、且つ、スルホン酸型の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体のうち少なくとも1種の単量体単位

を含む共重合体である請求項8に記載の固体高分子電解質用材料。

11. スルホン酸型官能基を有する前記含フッ素エチレン性単量体単位(c)が、式(1)



〔式中、X、 $X^1$ 、Y、n及びRfは前記に同じ。〕で表される請求項10に記載の固体高分子電解質用材料。

12. 含フッ素ポリマー鎖セグメントDの当量数が、1000以上である含フッ素多元セグメント化ポリマーである請求項8に記載の固体高分子電解質用材料。

13. 含フッ素多元セグメント化ポリマー全体の当量数が、400～1600である請求項8に記載の固体高分子電解質用材料。

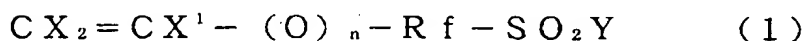
14. 請求項2または8に記載の含フッ素多元セグメント化ポリマーを含む固体高分子電解質膜。

15. 含フッ素多元セグメント化ポリマーに含まれるスルホン酸型官能基がプロトン化されたスルホン酸基 ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) であって、 $110^\circ\text{C}$ 以上の温度で弾性率が  $1 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ 以上である請求項14に記載の固体高分子電解質膜。

16. 含フッ素多元セグメント化ポリマー全体に対する当量数が、1600以下である請求項15に記載の固体高分子電解質膜。

17. スルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメント $\text{A}^1$ と、スルホン酸型官能基を有さない含フッ素ポリマー鎖セグメント $\text{B}^1$ を含む含フッ素多元セグメント化ポリマーであって、スルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメント $\text{A}^1$ が、

(e) 式(1)

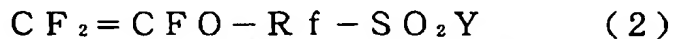


〔式中、X、 $\text{X}^1$ 、Y、n及びRfは前記に同じ。〕で表される少なくとも1種の構造単位を1～50モル%と、

(f) スルホン酸型官能基を含まない少なくとも1種のエチレン性単量体の構造単位を99～50モル%

を含む分子量5000～750000の共重合体であり、且つ、含フッ素ポリマー鎖セグメント $\text{B}^1$ が少なくとも1種の含フッ素エチレン性単量体単位を含む分子量3000～1200000の含フッ素ポリマー鎖である含フッ素多元セグメント化ポリマー。

18. スルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメント $\text{A}^1$ において、構成するスルホン酸型官能基を有する含フッ素エチレン性単量体(e)が、式(2)



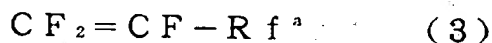
〔式中、Y及びRfは式(1)と同じ〕で表される請求項17に記載の含フッ素多元セグメント化ポリマー。

19. スルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメント $\text{A}^1$ において、構成するスルホン酸型官能基を含まないエチレン性単量体(f)が、含フッ素エチレン性単量体を少なくとも1種含有することを特徴とする請求項17に記載の含フッ素多元セグメント化ポリマー。

20. スルホン酸型官能基を含まないエチレン性単量体(f)が、テトラフルオロ

エチレンである請求項 19 に記載の含フッ素多元セグメント化ポリマー。

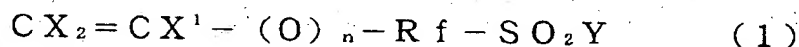
21. 含フッ素ポリマー鎖セグメント B<sup>1</sup> がテトラフルオロエチレン 85 ~ 100 モル%と、式 (3) :



〔式中、Rf<sup>a</sup>はCF<sub>3</sub>またはORf<sup>b</sup> (Rf<sup>b</sup>は炭素数 1 ~ 5 のパーフルオロアルキル基を示す。)〕で表されるモノマー 15 ~ 0 モル%からなるポリマー鎖である請求項 17 に記載の含フッ素多元セグメント化ポリマー。

22. 少なくとも 2 種のスルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメント C<sup>1</sup> 及び D<sup>1</sup> を含有する含フッ素多元セグメント化ポリマーであって、含フッ素ポリマー鎖セグメント C<sup>1</sup> が、

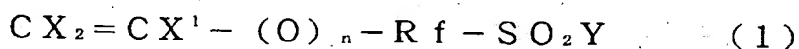
(g) 式 (1)



〔式中、X、X<sup>1</sup>、Y、n 及び Rf は前記に同じ。〕のスルホン酸型官能基を有する少なくとも 1 種の含フッ素エチレン性単量体の構造単位を 13 ~ 50 モル%と、

(h) スルホン酸型官能基を含まない少なくとも 1 種のエチレン性単量体の構造単位を 87 ~ 50 モル%含む分子量 5000 ~ 750000 の共重合体であって、含フッ素ポリマー鎖セグメント D<sup>1</sup> が

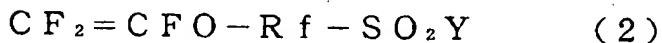
(i) 式 (1)



〔式中、X、X<sup>1</sup>、Y、n 及び Rf は前記に同じ。〕で表されるスルホン酸型官能基を有する少なくとも 1 種の含フッ素エチレン性単量体単位を 0.1 モル%以上、13 モル%未満と、

(j) スルホン酸型官能基を含まない少なくとも 1 種のエチレン性単量体単位を 87 モル%を超えて 99.9 モル%まで含む分子量 3000 ~ 1200000 の含フッ素ポリマー鎖である含フッ素多元セグメント化ポリマー。

23. スルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメント C<sup>1</sup> において、構成するスルホン酸型官能基を有する含フッ素エチレン性単量体 (g) が式 (2)



〔式中、Y 及び Rf は式 (1) と同じ〕で表される請求項 22 に記載の含フッ素

多元セグメント化ポリマー。

24. スルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメントC<sup>1</sup>において、構成するスルホン酸型官能基を含まないエチレン性単量体(h)が、含フッ素エチレン性単量体を少なくとも1種含有することを特徴とする請求項22に記載の含フッ素多元セグメント化ポリマー。

25. スルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメントC<sup>1</sup>において、構成するスルホン酸型官能基を含まないエチレン性単量体(h)が、テトラフルオロエチレンである請求項24に記載の含フッ素多元セグメント化ポリマー。

26. スルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメントD<sup>1</sup>において、構成するスルホン酸型官能基を有する含フッ素エチレン性単量体(i)が式(2)



〔式中、Y及びRfは式(1)と同じ〕で表される請求項22に記載の含フッ素多元セグメント化ポリマー。

27. スルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメントD<sup>1</sup>において、構成するスルホン酸型官能基を含まないエチレン性単量体(j)が、含フッ素エチレン性単量体を少なくとも1種含有することを特徴とする請求項22に記載の含フッ素多元セグメント化ポリマー。

28. スルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメントD<sup>1</sup>において、構成するスルホン酸型官能基を含まないエチレン性単量体(j)が、テトラフルオロエチレンである請求項27に記載の含フッ素多元セグメント化ポリマー。

---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



1 / 1

Fig. 1

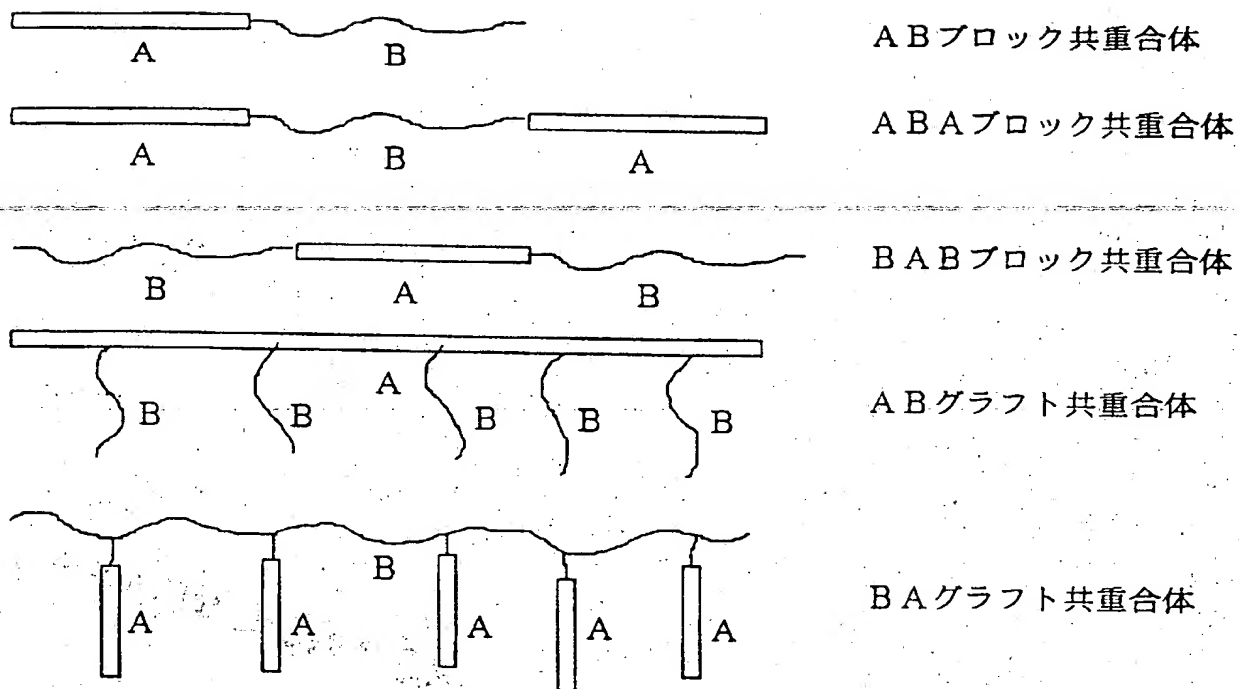
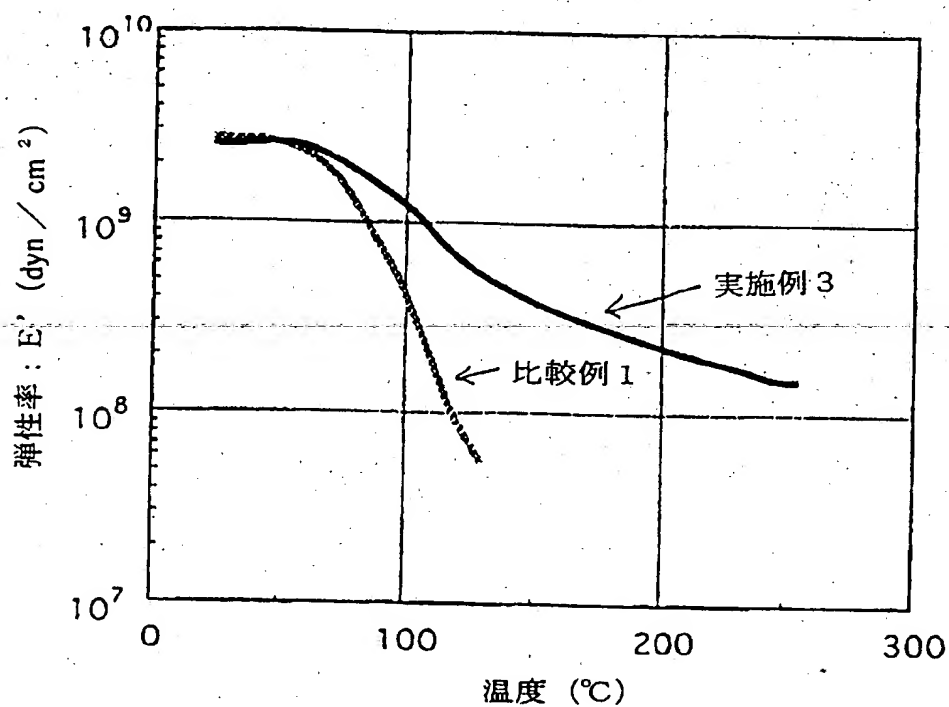


Fig. 2



---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02398

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>6</sup> H01M8/02, H01B1/06, C08J5/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>6</sup> H01M8/02, H01B1/06, C08J5/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 06-260184, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 16 September, 1994 (16. 09. 94), Claim 3 ; Par. Nos. [0011], [0012] (Family: none)	1-5 6-28
X Y	JP, 08-512358, A (Ballard Power Systems Inc.), 24 December, 1996 (24. 12. 96), Claims & WO, 9508581, A & EP, 720628, A & US, 5498639, A	1 2-28
X Y	JP, 06-342665, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 13 December, 1994 (13. 12. 94), Claims & WO, 9508581, A & EP, 720628, A & US, 5422411, A	1-5 6-28
X Y	JP, 06-20710, A (Chlorine Engineers Corp., Ltd.), 28 January, 1994 (28. 01. 94), Claims & US, 5399184, A	1-5 6-28

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 11 August, 1999 (11. 08. 99)	Date of mailing of the international search report 24 August, 1999 (24. 08. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02398

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EX EY	JP, 11-204121, A (Aisin Seiki Co., Ltd.), 30 July, 1999 (30. 07. 99), Claims (Family: none)	1-5 6-28

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl.<sup>8</sup> H01M8/02, H01B1/06, C08J5/22

B. 調査を行った分野  
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl.<sup>8</sup> H01M8/02, H01B1/06, C08J5/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996  
日本国公開実用新案公報 1971-1999  
日本国登録実用新案公報 1994-1999  
日本国実用新案登録公報 1996-1999

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 06-260184, A (旭硝子株式会社), 16. 9月. 1994 (16. 09. 94), 特許請求の範囲請求項3、【0011】 - 【0012】 (ファミリーなし)	1-5 6-28
X Y	JP, 08-512358, A (バラード パワー システムズ インコーポレイテド), 24. 12月. 1996 (24. 12. 9 6), 特許請求の範囲&WO, 9508581, A&EP, 720 628, A&US, 5498639, A	1 2-28

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
11. 08. 99

国際調査報告の発送日  
24.08.99

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
榊原 貴子

4 X 9444

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 06-342665, A (旭化成工業株式会社), 13. 1 2月. 1994 (13. 12. 94), 特許請求の範囲&WO, 9 508581, A&EP, 720628, A&US, 542241 1, A	1-5 6-28
X Y	J P, 06-20710, A (クロリンエンジニアズ株式会社), 28. 1月. 1994 (28. 01. 94), 特許請求の範囲&U S, 5399184, A	1-5 6-28
EX EY	J P, 11-204121, A (アイシン精機株式会社), 30. 7月. 1999 (30. 07. 99), 特許請求の範囲 (ファミリ ーなし)	1-5 6-28